

**FLUX AND PRODUCTION OF HOT-DIP Zn-Mg-Al BASE ALLOY COATED STEEL SHEET USING THE FLUX**

**Patent number:** JP2001049414  
**Publication date:** 2001-02-20  
**Inventor:** ENDO HIDEKAZU; MORIMOTO YASUhide  
**Applicant:** NIPPON STEEL CORP  
**Classification:**  
- international: C23C2/06; C23C2/02; C23C2/38  
- european:  
**Application number:** JP19990220399 19990803  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2001049414**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for simply producing a hot-dip Zn-Mg-Al base alloy coated steel sheet excellent in corrosion resistance with one step hot-dipping method in the atmosphere.

**SOLUTION:** Flux for hot-dip Zn-Mg-Al base alloy coating contains by wt.% of (1) ZnCl: 61-80%, (2) NH<sub>4</sub>Cl: 5-20%, (3) the total of one or more kinds among chloride, fluoride or silicafluoride of alkali metal elements or alkali earth metal elements: 5-15%, and (4) the total of one or more kinds among chloride of Sn, Pb, In, Ti, Sb or Bi: 0.01-5%. The producing method of the hot-dip Zn-Mg-Al base alloy coated steel material is executed by degreasing and pickling the steel sheet surface and drying aqueous treating liquid stuck on the steel sheet surface after dipping into the aqueous treating liquid of the flux, and successively, dipping into Zn-Mg-Al base alloy bath containing 0.05-7 wt.% Mg, 0.01-20 wt.% Al and the balance Zn with inevitable impurities, and plating.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

1/1 - (C) FILE CA

XP-002201101

AN - 134:196248 CA  
TI - Flux for manufacture of Zn-Mg-Al alloy plated steel by dip coating  
IN - Endo, Eiichi; Morimoto, Yasuhide  
PA - Nippon Steel Corp., Japan  
SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.  
CODEN: JKXXAF

P.D. 00-00-00

P. 1

DT - Patent  
LA - Japanese

FAN. CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PN	-	JP2001049414	A	20010220 JP 1999-220399	19990803
----	---	--------------	---	-------------------------	----------

AB	-	The flux comprises <u>ZnCl<sub>2</sub> 60-80, NH<sub>4</sub>Cl 5-20, .gtoreq.1 of the chlorides, fluorides, or silicofluorides of alk. metals or alk. earth metals 5-15, and .gtoreq.1 of the chlorides of Sn, Pb, In, Tl, Sb, and Bi 0.01-5 wt. %</u> <u>The steel is manufd. by degreasing the steel surface, pickling, dipping</u> <u>aq. treatment soln. of the flux, drying, and dipping in the molten</u> <u>Zn-Mg-Al alloy bath contg. Mg 0.05-7, Al 0.01-20, and Zn bal. The</u> <u>obtained steel has good corrosion-resistance.</u>			
----	---	---	--	--	--

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49414

(P2001-49414A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 3 C 2/06		C 2 3 C 2/06	4 K 0 2 7
2/02		2/02	
2/38		2/38	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-220399

(22) 出願日 平成11年8月3日 (1999.8.3)

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号

(72) 発明者 遠藤 英一

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 森本 康秀

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 100074790

弁理士 椎名 強

F ターム (参考) 4K027 AA06 AA07 AA22 AC02 AC03  
AE03

(54) 【発明の名称】 フラックスおよびそれを用いた溶融 Zn-Mg-Al 系合金めっき鋼材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐食性に優れた Zn-Mg-Al 系合金めっき鋼材を大気中で1段階のどぶづけ法により簡単に製造する方法を提供する。

【解決手段】 重量%で、(1)  $ZnCl_2$  : 60~80%、(2)  $NH_4Cl$  : 5~20%、(3) アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち1種類以上を合計で: 5~15%、および(4) Sn, Pb, In, Tl, Sb または Bi の塩化物のうち1種類以上を合計で: 0.01~5%を含有することを特徴とする溶融 Zn-Mg-Al 系合金めっき用フラックス。さらに、鋼材表面を脱脂、酸洗し、上記フラックスの水性処理液に浸漬した後、鋼材表面に付着した上記水性処理液を乾燥させ、ついで、Mg : 0.05~7重量%、Al : 0.01~20重量%、残部が Zn および不可避不純物を含有した Zn-Mg-Al 系合金浴に浸漬させてめっきする溶融 Zn-Mg-Al 系合金めっき鋼材の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 重量%で、

 $\text{ZnCl}_2$  : 60~80%、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 5~20%、

アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち1種類以上を合計で：5~15%、

$\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Sb}$ または $\text{Bi}$ の塩化物のうち1種類以上を合計で：0.01~5%を含有することを特徴とする溶融 $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき用フラックス。

【請求項2】 鋼材表面を脱脂、酸洗した後に、請求項1に記載の溶融 $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき用フラックスの水性処理液に浸漬し、鋼材表面に付着した上記水性処理液を乾燥させ、ついで、重量%で、 $\text{Mg}$  : 0.05~7%、 $\text{Al}$  : 0.01~20%を含有し、残部が $\text{Zn}$ および不可避不純物からなる $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金浴に浸漬させてめっきすることを特徴とする溶融 $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき鋼材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融 $\text{Zn}$ 系合金めっき鋼材に関するものである。さらに詳しくは、 $\text{Mg}$ と $\text{Al}$ を含有した $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき用のフラックスと、これを用いた $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金のめっき方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、吊り橋や斜張橋等に用いるケーブルワイヤーや河川護岸用のかごまっと等の線材、さらには水道用埋設鋼管等、過酷な腐食環境での用途に供される鋼材には $\text{Zn}$ めっきが多くもちいられてきた。これらの鋼材は、数十年以上の長期の耐久性を期待されることが多い。しかし、 $\text{Zn}$ めっきでこのような長期の耐久性を実現することは困難であることから、 $\text{Al}$ を添加した $\text{Zn-Al}$ 合金めっきが提供されるようになった。 $\text{Zn-Al}$ 合金めっきのうち、 $\text{Zn-55Al}$ は実用化されているめっきの中で最も耐食性に優れたものとされている。しかし、めっき温度が600℃程度であるために鋼材の機械的強度を低下させることが多く、橋梁ケーブルのような一定以上の強度を要する構造物には適用困難である等、用途は限定される。

【0003】また、 $\text{Zn-10Al}$ のように比較的 $\text{Al}$ 濃度が低くなると、 $\text{Zn-55Al}$ ほどではないにしても良好な耐食性を有し、めっき温度を下げることも可能になる。そのため、今日では、比較的広く用いられている。しかし、 $\text{Zn}$ めっきのように、大気中で1段階のど

ぶづけ法でめっきするのは事実上困難であるため、 $\text{Zn}$ めっきをおこなった後、 $\text{Zn-Al}$ 合金めっきをおこなう、いわゆる2段階めっき法による必要がある。2段階めっき法では、めっき浴を2基準備する必要があり、その分、製造コストが割高になるので好ましくない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐食性に優れた $\text{Zn}$ 系合金めっき鋼材を提供するものである。併せて、この $\text{Zn}$ 系合金めっき鋼材を大気中で1段階のどぶづけ法により簡単に製造する方法を提供する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】発明者らは、 $\text{Zn-Al}$ 系合金に $\text{Mg}$ を添加すると耐食性が向上すること、および、特定の組成のフラックスを用いることによって、大気中で1段階でどぶづけめっきが可能なることを見出し、本発明に至ったもので、その要旨とするところは、

(1) 重量%で、 $\text{ZnCl}_2$  : 60~80%、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 5~20%、アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち1種類以上を合計で：5~15%、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Sb}$ または $\text{Bi}$ の塩化物のうち1種類以上を合計で：0.01~5%を含有することを特徴とする溶融 $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき用フラックス。

【0006】(2) 鋼材表面を脱脂、酸洗した後に、前記(1)に記載の溶融 $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき用フラックスの水性処理液に浸漬し、鋼材表面に付着した上記水性処理液を乾燥させ、ついで、重量%で、 $\text{Mg}$  : 0.05~7%、 $\text{Al}$  : 0.01~20%を含有し、残部が $\text{Zn}$ および不可避不純物からなる $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金浴に浸漬させてめっきすることを特徴とする溶融 $\text{Zn-Mg-Al}$ 系合金めっき鋼材の製造方法である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明のめっき鋼材は、まず、鋼材表面を脱脂、酸洗して清浄にした後、重量%で、

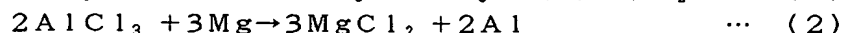
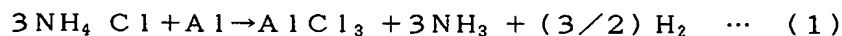
(1)  $\text{ZnCl}_2$  : 60~80%

(2)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  : 5~20%

(3) アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち1種類以上を合計で：5~15%

(4)  $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{Sb}$ または $\text{Bi}$ の塩化物のうち1種類以上を合計で：0.01~5%を含有する水性フラックス処理液に浸漬する。

【0008】 $\text{Zn}$ めっきにおいて一般的に用いられる、 $\text{ZnCl}_2$ と $\text{NH}_4\text{Cl}$ からなるフラックスで前処理した鋼材を $\text{Mg}$ を含有した $\text{Zn-Al}$ めっき浴に浸漬すると、



の化学反応により生成した $\text{MgCl}_2$ がめっき層中に取込まれ、外観の著しく不良なめっきになる。 $\text{MgCl}$

$_2$ の生成を防ぐためには、上記化学反応式(1)からも明らかなように、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ と $\text{Al}$ との反応を阻止する

必要がある。

【0009】発明者らは、このような見地から、 $ZnCl_2$  と  $NH_4Cl$  を主成分とする従来のフラックスの改善努力をおこなってきた結果、 $MgCl_2$  の生成を有効に防止できるフラックスを見出し本発明を完成したものである。すなわち、 $ZnCl_2 / NH_4Cl$  系に  $Al$  よりも活性の高いアルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち、少なくとも1種類を添加することによって、 $AlCl_3$  の生成を効果的に防ぐことができる。しかも、 $ZnCl_2$  と  $NH_4Cl$  が主成分であるので、高々500℃程度のめっき浴温度でも効果が発現する。

【0010】そして、不めっき、ピンホール、突起、ドロス付着等の欠陥のないめっきをおこなうには、上記のように、成分(1)  $ZnCl_2$  : 60~80%、成分(2)  $NH_4Cl$  : 5~20%、成分(3) アルカリ金属元素またはアルカリ土類金属元素の塩化物、フッ化物ないしはケイフッ化物のうち1種類以上を合計で：5~15%とする。この範囲を外れると、欠陥が発生しやすくなる。また、これら3成分に加え、成分(4)  $Sn$ 、 $Pb$ 、 $In$ 、 $Tl$ 、 $Sb$  または  $Bi$  の塩化物のうち1種類以上を合計で：0.01~5%を添加することによって、めっき表面の光沢や平滑性を改善することができる。量的には0.01%以上の添加で効果がある。また、上限は高々5重量%あれば十分であり、これ以上添加しても効果は変わらない。

【0011】次に、上述のようにしてフラックス処理した鋼材に  $Zn-Mg-Al$  系合金めっきをおこなうのであるが、 $Mg$  と  $Al$  の量的関係を規定することによって、良好な耐食性を付与することができる。 $Mg$  の含有量は、耐食性の向上のためには0.05重量%以上が必要である。しかし、7重量%を超えると、めっき層が脆くなって密着性が低下することと、めっき浴の温度が500℃を超えるようになり鋼材の強度が低下することから、7重量%を上限とする。

【0012】また、 $Al$  の含有量は、0.01重量%未

満ではめっきの耐食性は低下する。また、20重量%を超えて添加しても、耐食性はほとんど向上しない。しかも、めっき浴の温度が500℃を超えるようになって好ましくない。したがって、 $Al$  の含有量は0.01~20重量%とする。 $Zn-Mg-Al$  系合金めっきの付着量は、鋼材に期待される長期耐久性のほかに、きず付き等のめっきへの機械的なダメージを考慮して、 $Zn$  換算で100g/m<sup>2</sup>以上とすることが好ましい。また、必要以上に厚目付にすると、めっき表面の平滑性が損なわれることがあるので、600g/m<sup>2</sup>を上限とすることが好ましい。

【0013】

【実施例】本発明を実施例にもとづいて詳細に説明する。直径7mm、長さ200mmの鋼線を市販のオルトケイ酸塩系アルカリ液で脱脂をおこない、つづいて、60℃の10%硫酸で酸洗した後、フラックス処理をおこなった。フラックス処理は、表1の組成の10~40重量%水溶液(80℃)に5秒間浸漬した。ついで、この鋼線を120℃の電気オープン中に4分間保定して、フラックスを完全に乾燥させ、めっきに供した。めっきは、重量%で、 $Mg$  : 0.05~7%、 $Al$  : 0.01~20%を含有し、残部が  $Zn$  および不可避免の不純物からなる熔融  $Zn-Mg-Al$  めっき浴(450℃)を用いて、これに上述のフラックス処理を施した鋼線を30秒間浸漬してめっきをおこなった。

【0014】めっき後の外観を、不めっき、ピンホール、ドロス付着、凹凸等の欠陥の有無により判定した。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、本発明のフラックスを用いると、不めっき、ピンホール、ドロス付着、凹凸等の欠陥がなく、表面の平滑なめっきが得られるが、本発明の範囲を外れたフラックスを用いると、欠陥の発生ないしはめっき面の平滑性の低下がおこる。

【0015】

【表1】

表 1

No	フラックス		めっき浴組成(重量%)			めっき 外 観	備 考
	成 分	組成(重量%)	Mg	Al	Zn		
1	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	60/10/5/20/5	1	5	残	○	本 発 明 例
2	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	80/8/5/5/2	1	5	残	○	
3	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/13/5/10/2	0.05	0.01	残	○	
4	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/13/5/10/2	0.05	20	残	○	
5	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/13/5/10/2	7	0.01	残	○	
6	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/13/5/10/2	7	20	残	○	
7	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/15/10/5	1	5	残	○	
8	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KF/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/10/3/15/2	1	5	残	○	
9	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	50/10/5/30/5	1	5	残	×	比 較 例
10	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl/SnCl <sub>2</sub>	70/10/10/5/5	1	5	残	×	
11	ZnCl <sub>2</sub> /NaCl/KCl/NH <sub>4</sub> Cl	65/10/5/20	1	5	残	△	
12	ZnCl <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> Cl	75/25	1	5	残	×	

○: 不めっき、ピンホール、ドロス付着、凹凸等の欠陥のないもの

△: 不めっき、ピンホール、ドロス付着、凹凸等の欠陥のないものが平滑性に劣るもの

×: 不めっき、ピンホール、ドロス付着、凹凸等の欠陥のあるもの

【0016】

【発明の効果】本発明を用いることによって、塩水環境から淡水環境にわたる広い腐食環境で、優れた耐食性を

有し、外観も良好なめっき鋼材が、1段階のどぶづけめっき法により、簡単に製造することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.